

RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP63113058
Publication date: 1988-05-18
Inventor(s): SHIBUYA SANEHIRO
Applicant(s): MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD; others: 01
Requested Patent: JP63113058
Application Number: JP19860258396 19861031
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L23/10; C08K5/20; C08L23/10; C08L71/04
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To obtain a resin composition outstanding in balance of mechanical properties, molding processability and solvent resistance, suitable for automobile interior and exterior parts, etc., by incorporating a composition comprising polyolefin, polyphenylene ether resin, etc., with specified quantities of a specific diamide compound.
CONSTITUTION:The objective resin composition can be obtained by incorporating 100pts.wt. of a composition comprising (A) 20-80wt% of a polyolefin, (B) 20-80wt% of a polyphenylene ether resin [e.g., poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene) ether], and (C) 4-50wt% of a polymer having in the identical molecular chain 20-75wt% of alkenyl aromatic compound polymer chain and 25-80wt% of aliphatic hydrocarbon chain (e.g., polystyrene-grafted ethylene-propylene rubber) with (D) 0.05-50(pref. 1.3-15) pts.wt. of a diamide compound of formula (R1-R3 are each 1-10C chain hydrocarbon residue) (e.g., itaconic acid dianilide).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOP

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-113058

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)5月18日

C 08 L 23/10
C 08 K 5/20
C 08 L 23/10

LCU
CAM
KKX
LCN
LQM
LQP

A-7602-4J
C-7602-4J
B-7602-4J
E-8016-4J
D-8016-4J

71/04

//(C 08 L 23/10
71:04
53:02)
(C 08 L 71/04
23:10
53:02)

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 樹脂組成物

⑮ 特 願 昭61-258396

⑯ 出 願 昭61(1986)10月31日

⑰ 発 明 者 渋谷 修 弘 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内

⑱ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑲ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地

⑳ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外4名

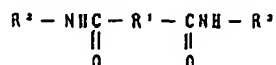
明 細 書

1. 発明の名称

樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. ポリオレフィン(a)20~80重量%、ポリフェニレンエーテル樹脂(b)20~80重量%、同一分子鎖内にアルケニル芳香族化合物重合連鎖(c)と脂肪族炭化水素連鎖(d)を併せて持つ重合体(e)4~50重量%よりなる重合体の合計量100重量部と、これに対して次式で示されるジアミド化合物(f)0.05~50重量部を混合してなることを特徴とする樹脂組成物。



ここに、R¹は炭素数1~10の直鎖状もしくは側鎖を有する飽和もしくは不飽和の鎖状炭化水素残基、脂環式炭化水素残基または芳香族炭化水素残基あるいは、これらの誘導体基であり、R²およびR³は、それぞれ同一でも異なってもよいが、炭素数1~10の直鎖状もしくは側鎖を

有する飽和もしくは不飽和の鎖状炭化水素残基、脂環式炭化水素残基または芳香族炭化水素残基あるいは、これらの誘導体残基である。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は射出成形、押出成形、中空成形等により成形品、シート等として利用できる熱可塑性樹脂組成物に関するものである。更に詳しくは、ポリオレフィン、ポリフェニレンエーテル樹脂および同一分子内にアルケニル芳香族化合物重合連鎖と脂肪族炭化水素連鎖を併せ持つ重合体の組み合わせに、ジアミド化合物を配合してなる機械的物性バランスと成形加工性、耐溶剤性の優れた新規な熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

(従来の技術)

ポリオレフィンは成形加工性、強靱性、耐水性、耐有機溶媒性、耐薬品性などに優れ、低比重で安価であることから、各種成形品やフィルム、シート等に従来から広く利用されている。

しかし、一般にポリオレフィンは、耐熱性、剛

特開昭63-113058(2)

性がそれ程高くなく、新規な用途開拓をはかるためには、これらを更に改良することが望ましい。

一方、ポリフェニレンエーテル樹脂は、優れた耐熱性、剛性を有するが、成形加工性、耐溶剤性に欠点があるためその利用範囲が限定されている。これの成形加工性、衝撃強度等を改良する目的でスチレン系樹脂とブレンドされ、利用されているが、耐溶剤性に欠点があり、その利用範囲にも限界があり、例えば、ガソリン容器等の油性溶剤に対する耐性の要求される分野には適していない。

これらポリオレフィンとポリフェニレンエーテルのそれぞれの長所を兼ね備え、欠点を補う目的で、種々のブレンド組成物が提案されており、例えば加工性や抗張力の改良を目的とした組成物(特公昭42-7089号公報)があるが、工業分野で要求される比較的高い機械的強度レベルを必ずしも満足し得ない。また、更にポリオレフィンとポリフェニレンエーテル樹脂の相溶性を改善し、機械的強度の向上を図ることを目的として、例えば、スチレンとブタジエンのブロック共重合体ないしは、

度等の機械的物性バランスを必ずしも満足するには至っていない。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は前述のような現状に鑑み、新規な配合剤を開発することにより、充分な耐有機溶剤性と高い機械的物性バランス、成形加工性を兼ね備えたポリオレフィンとポリフェニレンエーテル樹脂を含む樹脂組成物を得ようとするものである。

(問題を解決するための手段)

本発明者らは、従来のポリオレフィン-ポリフェニレンエーテル配合物に関する機械的物性面の不十分な点を補い改良すべく、各種のポリオレフィン、ポリフェニレンエーテル樹脂および各種の配合成分について検討を行った結果、同一分子内にアルケニル芳香族化合物の連鎖と脂肪族炭化水素連鎖を併せ持つ重合体と、ジアミド化合物を配合することにより、衝撃強度を中心とした優れた機械的物性バランスが得られることを見出だし、本発明を完成した。

従って、本発明による組成物は、ポリオレフィ

これらの水素添加物を配合して成る組成物(特開昭53-71158号、特開昭54-88960号、特開昭59-100159号各公報等)、更にこれらの成分に無機フィラーを加えてなる組成物(特開昭58-103558号公報)等が提案されている。これらによると成形加工性と機械的強度は改善され得るが、ポリオレフィンの配合量が少ない、もしくは、マトリックス(連続相)がポリフェニレンエーテル樹脂ないしはこれとスチレン系樹脂との組み合わせよりなるという理由から、ポリオレフィンの持つ耐有機溶剤性が充分発揮されない。また、ポリフェニレンエーテル樹脂に20重量%を超える多量のポリオレフィンを配合し、更に相溶化作用を持つものとしてアルケニル芳香族化合物と共役ジエンよりなるジブロック共重合体ないしはラジアルテブロック共重合体およびこれらの水素添加重合体を加えてなる組成物(特開昭58-103557号、特開昭60-76547号各公報)に提案されており、溶融加工性、引張り特性、脆性等は改善され得るが、工業分野において要求される比較的高いレベルの剛性や衝撃強

度等の機械的物性バランスを必ずしも満足するには至っていない。

ン(a)20~80重量%と、ポリフェニレンエーテル樹脂(b)20~80重量%、同一分子鎖内にアルケニル芳香族化合物重合連鎖(c)と脂肪族炭化水素連鎖(d)を併せ持つ重合体(e)4~50重量%よりなる重合体の合成量100重量部に対してジアミド化合物(f)を上記重合体(a)、(b)および(c)の合計100重量部に対して0.05~50重量部を加えてなる樹脂組成物である。

本発明により、従来のポリオレフィンとポリフェニレンエーテル樹脂を含む樹脂組成物に比べ、高いレベルの衝撃強度を有し、良好なレベルの剛性、成形加工性、耐有機溶剤性を示す樹脂組成物が得られる。

(発明の具体的説明)

本発明による樹脂組成物は、次の構成成分よりなる。

1. 構成成分

(1)ポリオレフィン(a)

本発明で使用されるポリオレフィンは、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘ

キセン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘプテン-1、オクテン-1等の α -オレフィンの単独重合体、ランダムまたはブロック等の形態をなす相互共重合体、これら α -オレフィンの過半重量と他の不飽和単量体とのランダム、ブロックもしくはグラフト等の共重合体、またはこれら重合体の酸化、ハロゲン化、スルホン化したものであり、少なくとも部分的に結晶性を示すものである。

ここで、他の不飽和単量体としては；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸、アリールマレイン酸イミド、アルキルマレイン酸イミド等の不飽和有機酸またはその誘導体；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル；スチレン、メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；ビニルトリメチルメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等のビニルシラン；ジシクロペンタジエン、4-エチリデン-2-ノルボルネ

ン等の非共役ジエンなどを用いることができる。

共重合体の場合には、 α -オレフィンや他の単量体は、1種に限らず、複数種からなるものであってもよい。これらの重合体は既知の方法で重合あるいは変性により得られ、また市販のものから適宜選んで用いてもよい。

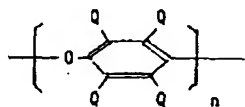
これらの中でも、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1の単独重合体またはこれらの過半重量の共重合体が好き、中でも特に結晶性プロピレン系重合体、すなわち結晶性プロピレン単独重合体、結晶性プロピレン-エチレンブロックおよびランダム共重合体、これらの結晶性プロピレン系重合体の過半重量とエチレンを含む α -オレフィン系ゴムすなわち複数のエチレンを含む α -オレフィン、場合によっては少量の非共役ジエンを含むゴム状共重合体との混合物が機械的物性バランスの面で好ましい。

これらの結晶性プロピレン系重合体、およびこれらと α -オレフィン系ゴムとの混合物のメルト

フローレイト(MFR)(230℃、荷重2.16kg)は、0.01~150の範囲が好ましく、0.05~70の範囲がより好ましく、とりわけ0.1~50の範囲が好ましい。MFRの値がこれより高い範囲では機械的物性バランスのレベルが低く、またこれより低い範囲では成形加工性に難点が生じて好ましくない。

(2) ポリフェニレンエーテル樹脂(b)

本発明で使用されるポリフェニレンエーテルは、一般式



で表される繰返し構造単位を有し、式中一つの単位のエーテル酸素原子は次の隣接単位のベンゼン核に接続しており、nは少なくとも30であり、Qはそれぞれ独立に水素、ハロゲン、三級 α 炭素原子を含有しない炭化水素基、ハロゲン原子とフェニル核との間に少なくとも2個の炭素原子を有するハロ炭化水素基、炭化水素オキシ基およびハロ

ゲン原子とフェニル核との間に少なくとも2個の炭素原子を有するハロ炭化水素オキシ基からなる群より選択した一価置換基を示す。

ポリフェニレンエーテルの代表的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジペンチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジヘキシル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジヘプチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジオクチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジノニル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジデシル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジドデシル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジステアрил-1,4-フェニレン)エー

テル、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジベンジル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エトキシ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-クロロ-1,4-フェニレン)、ポリ(2,5-ジプロモ-1,4-フェニレン)エーテルおよび同等物がある。

また2,6-ジメチルフェノールと2,3,8-トリメチルフェノールの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと2,3,5,8-テトラメチルフェノールの共重合体、2,6-ジエチルフェノールと2,3,8-トリメチルフェノールの共重合体などの共重合体をも挙げることができる。

更に、本発明で使用されるポリフェニレンエーテルは、前記一般式で定義されたポリフェニレンエーテルにスチレン系モノマー(例えば、スチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレンなど)をグラフトしたもの、スチレン系樹脂をブレンドしたもの等の変性されたポリフェニレンエーテルをも包含する。

好ましくない。

(3) 分子鎖内にアルケニル芳香族化合物重合連鎖(c)と脂肪族炭化水素連鎖(d)を併せ持つ重合体(e)

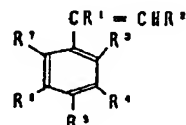
本発明で使用される同一分子鎖内にアルケニル芳香族化合物重合連鎖(c)〔以下、連鎖(c)と称する。〕と、脂肪族炭化水素連鎖(d)〔以下、連鎖(d)と称する。〕を併せ持つ重合体(e)〔以下、重合体(e)と称する。〕とは、重合体を構成する同一の高分子鎖の中に、アルケニル芳香族化合物の重合連鎖部分と、脂肪族炭化水素の重合連鎖形態をなす部分とを、少なくとも部分的に且つ少なくとも一つづつ併せ持つ重合体類よりなる重合体であり、連鎖(c)と連鎖(d)は互いに線状に少なくとも一つづつ結合したいわゆる線状ブロック構造ないしは分岐構造をなすいわゆるラジアルテレブロック構造、片方を幹とし、他を枝とするいわゆるグラフト分岐構造をなすもの等を含む。

連鎖(c)をなすアルケニル芳香族化合物とは次の一般式に示される化学構造を有するものである。

上記に相当するポリフェニレンエーテルの製造方法は公知であり、例えば米国特許第3306874号、第3306875号、第3257357号および第3257358号各明細書および日本特許特公昭52-17880および特開昭50-51197号明細書に記載されている。

本発明の目的のために好ましいポリフェニレンエーテルの群は、エーテル酸素原子に対する2つのオルソ位にアルキル置換基を有するものおよび2,6-ジアルキルフェノールと2,3,8-トリアルキルフェノールの共重合体である。

これらのうちでも、とりわけ2,6-ジメチルフェノールの重合体が好ましい。また、その好ましい分子量の範囲は、その尺度として30℃クロロホルムを用いて測定した固有粘度の値で示すと、0.15~0.7 dl/gの範囲であり、より好ましくは0.25~0.65 dl/gの範囲であり、更に好ましくは0.40~0.6 dl/gの範囲である。0.15 dl/gこれより小さい値の範囲では、組成物の機械的強度が低く、また、これより大きい値の範囲では、組成物の成型加工性が低下するため



ここに、R¹とR²は水素および炭素数1~6の低級アルキル基またはアルケニル基から成る群より選ばれ、R³およびR⁴は水素、炭素数1~6の低級アルキル基、塩素、臭素より成る群より選ばれ、R⁵、R⁶およびR⁷は水素、炭素数1~6の低級アルキル基およびアルケニル基から成る群より選ばれるか、あるいはR⁴とR⁵が芳香族環の一部をなし、例えばナフチル基を形成することもある。

アルケニル芳香族化合物の具体例には、スチレン、パラメチルスチレン、α-メチルスチレン、ビニルキシレン、ビニルトルエン、ビニルナフレン、ジビニルベンゼン、プロモスチレンおよびクロロスチレンがあり、これらの組み合わせであってよい。これらの中で、スチレン、α-メチルスチレン、パラメチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレンが好ましく、スチレンがより好ま

しい。連鎖(c)は、その総重量を100重量%としたときの内数として、25重量%を超えない範囲でアルケニル芳香族化合物以外の共重合成分を含むものであってもよい。

連鎖(d)は、脂肪族飽和炭化水素を主とする炭化水素連鎖であり、具体的には、オレフィン類の重合体連鎖または、共役ジエン類の重合体の炭素-炭素不飽和結合を既知の水素添加処理方法により飽和させ、オレフィン類の重合体連鎖と同様あるいは類似の構造としたもの等を含む。連鎖(d)は、部分的に炭素-炭素不飽和結合や架橋構造、分岐構造を含むものであってもよく、また連鎖(d)の総重量を100重量%としたときの内数として25重量%を超えない範囲で、他の共重合成分として、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ハロゲン等の炭素以外の原子を含む単量体およびアルケニル芳香族化合物に由来する成分をブロック、ランダム、グラフト等の形式で含んでもよい。炭素以外の原子を含む単量体の例としては、無水マレイン酸およびその誘導体、アクリル酸およびその誘

導体、塩化ビニル等が挙げられる。

重合体(e)に占める連鎖(e)の割合は、重合体(e)の総重量を100重量%として、20~75重量%の範囲が好ましい、連鎖(d)の割合は、25~80重量%の範囲が好ましい。重合体(e)は、その連鎖の中に、その過半量を超えない範囲で連鎖(c)および連鎖(e)以外の重合体連鎖を含んでもよく、その重合体連鎖が分枝状連鎖の幹、枝あるいは、ブロック状連鎖の一部をなすものであってもよい。また、分岐構造やラジアルテレブロック構造の分岐点において、多官能性炭化水素基あるいは炭素以外の原子、炭素以外の原子を含む多官能性炭化水素基を含むものであってもよい。また、重合体(e)はゴム的な性質を示すものであればより好ましい。

重合体(e)の具体例としては、オレフィンすなわち、本出願明細書中の1.構成成分(1)ポリオレフィン(a)の項に示した、オレフィンとスチレン等のアルケニル芳香族化合物とのグラフト共重合体やブロック共重合体等の範囲に含まれるポリスチレングラフト化エチレン-プロピレンゴム、ポリスチ

レングラフト化エチレン-プロピレン-ジエンゴム、エチレン-スチレンブロック共重合体、プロピレン-スチレンブロック共重合体、アルケニル芳香族化合物と以下に示す共役ジエンよりなるブロック共重合体ないしは、共役ジエン重合体ゴムやポリペンタナマー等に対するアルケニル芳香族化合物のグラフト共重合体の部分水素添加物等が挙げられ、これらのうちで部分水素添加されたアルケニル芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体がより好ましい。

上記の共役ジエンの具体例には、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン等が挙げられ、これらの中でも、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエンより選ばれるものが好ましい。これらの共役ジエンに加えて、少量のエチレン、プロピレン、1-ブテン等の低級オレフィン系炭化水素やシクロペンタジエン、非共役ジエン類が含まれていてもよい。

以下、部分水素添加されたアルケニル芳香族化

合物-共役ジエンブロック共重合体について更に詳しく説明する。「部分水素添加されたアルケニル芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体」とは、アルケニル芳香族化合物に由来する連鎖ブロック「A」と共役ジエンに由来する連鎖ブロック「B」を、それぞれ少なくとも一個有する構造をもつアルケニル芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体の、ブロックBの脂肪族不飽和基が水素添加により減少したブロック共重合体である。ブロックAおよびBの配列は、線状構造をなすもの、あるいは分岐構造をなすいわゆるラジアルテレブロック構造をなすものを含む。また、これらの構造のうちの一部にアルケニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合部分に由来するランダム鎖を含んでいてもよい。これらのうちで、線状構造をなすものが好ましい。

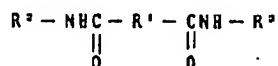
部分水素添加されたアルケニル芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体(c)における、アルケニル芳香族化合物に由来する繰り返し単位の占める割合は、20~75重量%の範囲が好ましく、

25~65重量%の範囲がより好ましい。20重量%より少ない範囲では、組成物の剛性レベルが低く、また75重量%より多い範囲では組成物の衝撃強度レベルが低く本発明の目的を達し得ない為に好ましくない。

これらブロック共重合体における脂肪族鎖部分のうち、水添されずに残存している不飽和結合の割合は、20%以下が好ましく、10%以下がより好ましい。また、アルケニル芳香族化合物に由来する芳香族性不飽和結合の約25%以下が水素添加されていてもよい。

アルケニル芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体の製造方法としては、数多くの方法が提案されている。代表的な方法としては、例えば特公昭40-23798号、米国特許第3595942号および同第4090998号等に記載された方法があり、リチウム触媒またはチーグラ型触媒を用いて不活性溶媒中でブロック共重合を行わせる。

これらのブロック共重合体の水素添加処理は、例えば特公昭42-8704号、同43-8836号あるいは



ここに、 R^1 は炭素数1~10の直鎖状もしくは側鎖を有する飽和もしくは不飽和の鎖状炭化水素残基、脂環式炭化水素残基または芳香族炭化水素残基あるいは、これらの誘導体残基であり、

R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも、異なってもよいが、炭素数1~10の直鎖状もしくは側鎖を有する飽和もしくは不飽和の鎖状炭化水素残基、脂環式炭化水素残基または芳香族炭化水素残基あるいは、これらの誘導体残基である。

R^1 としては、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、イソプロピレン基、ペンタメチレン基、シクロペンチレン基、ヘキサメチレン基、シクロヘキシル基、オクタメチレン基、デカメチレン基、フェニレン基。

R^2 、 R^3 としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、1-ブチル基、ペンチル基、イソペンチ

同48-20814号等の各公報明細に記載された方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加することによって行われる。この水素添加では、重合体ブロックB中のオレフィン型二重結合の少なくとも50%、好ましくは80%以上が水素添加され、重合体ブロックA中の芳香族不飽和結合の25%以下が水素添加されていてもよい。このような水素添加されたブロック共重合体の一つとして、シエル・ケミカル社より「クレートン(KRATON)-G」という商品名で市販されているものがある。また、ジャーナル オブ ポリマーサイエンス(Journal of Polymer Science) Part B Letters Volume 11, 427~434頁(1973年)等の文献に示された方法に準じ、不活性溶媒中でp-トルエンスルホンヒドライド等を用いて水素添加を行うことも可能である。

(4) ジアミド化合物(I)

本発明で使用されるジアミド化合物は、次の式で表わされる。

ル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、フェニル基等が挙げられる。

R^1 、 R^2 および R^3 は、一つまたはそれ以上の置換基を有することができ、置換基としては例えば次のものを使用することができる。

- R^4 (R^4 : $C_1 \sim C_6$ の炭化水素基)
- X (X:Cl, Br, F等のハロゲン)
- OR 5 (R^5 :Hまたは $C_1 \sim C_6$ の炭化水素基)
- NR 6 R 7 (R^6 , R^7 :Hまたは $C_1 \sim C_6$ の炭化水素基)
- OCOR 8 (R^8 :Hまたは $C_1 \sim C_6$ の炭化水素基)
- COOR およびその金属塩または酸無水物基、
- SO $_2$ H、-NO $_2$ 、-NO、および-CNなど。

本発明ジアミド化合物は、成形時の流動状態下では溶融し流動可能となり、使用時には固化または結晶化することを意図するものである。

従って、本発明ジアミド化合物の融点は、成形加工温度より低く使用温度より高い領域にあるのが望ましい。しかして、成形加工温度は系の流動開始温度(例えば成分の融点、ガラス転移点等)

を下限とし、系の分解開始温度を上限界とし、この間に設定される。

本発明による樹脂組成物の構成成分であるポリオレフィンと、アルケニル芳香族化合物連鎖と脂肪族炭化水素連鎖を併せ持つ重合体とは通常

100℃よりも高い温度領域で成形加工される。また、ポリフェニレンエーテル樹脂の成形加工温度の下限は、例えばスチレン系樹脂との混合物とした場合のガラス転移点の下限が約100℃であり、上限は、ポリフェニレンエーテルが空气中で分解を始める温度、一般には約350℃付近である。

また、本発明による樹脂組成物は、常温より高い60℃ないしは80℃を超える温度領域での使用に耐え得る耐熱性をもつ成形品、シート等を提供することを目的とする。

従って、本発明によるジアミド化合物の融点は約100℃から約350℃の範囲内にあることが望ましい。

ただし、安定剤あるいは可塑剤の添加によって

より高い機械的物性バランスと耐溶剤性のレベルを得るためには30～65重量%の範囲が好ましく、30～60重量%の範囲が好ましく、とりわけ35～55重量%の範囲が好ましい。20重量%未満では、剛性と耐熱性のレベルが充分でなく、80重量%超過では耐溶剤性のレベルが低く好ましくない。

本発明における樹脂組成物に占める同一分子鎖内にアルケニル芳香族化合物重合体連鎖と脂肪族炭化水素連鎖を併せ持つ重合体(e)の割合は、重合体成分の合計量100重量%において4～50重量%の範囲である。より好ましい機械的物性バランスを得るためには8～30重量%の範囲であり、より好ましくは10～25重量%の範囲である。4重量%未満では衝撃強度のレベルが低く、50重量%超過では剛性と耐熱性のレベルが低く好ましくない。

本発明による樹脂組成物中において、ジアミド化合物(f)の占める割合は、重合体成分の合計量100重量部に更に外数として加える量で表すと、

成形温度が上記範囲外となるときは、それに伴って融点の異なるジアミド化合物を使用することができる。

2. 構成成分の組成比

本発明による樹脂組成物に占めるポリオレフィン(a)の割合は、ポリオレフィン(a)、ポリフェニレンエーテル樹脂(b)および同一分子鎖内にアルケニル芳香族化合物重合連鎖(c)と脂肪族炭化水素連鎖(d)を併せ持つ重合体(e)(以下重合体成分と略す)の合計量100重量%において、20～80重量%の範囲が好ましい。より高い機械的物性バランスと耐有機溶剤性を得る目的からは、25～65重量%の範囲がより好ましく、とりわけ30～55重量%の範囲が好ましい。20重量%未満では、耐溶剤性のレベルが低く、80重量%を超えると機械的物性バランスのレベルが低くなり好ましくない。

本発明による樹脂組成物に占めるポリフェニレンエーテル樹脂(b)の割合は、重合体成分の合計量100重量%において20～80重量%である。

0.05～50重量部の範囲であり、より好ましくは0.5～30重量部、更に好ましくは1～20重量部とりわけ1.3～15重量部の範囲が好ましい。0.05重量部未満では衝撃強度の改良効果が充分でなく、50重量部超過では機械的強度のレベルが充分でなく、且つ成形品表面上への表出による外觀悪化が懸念され、好ましくない。

本発明による樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて先の重合体成分以外の熱可塑性または熱硬化性樹脂、重合体(e)以外のラバー成分、酸化防止剤、耐候性改良剤、造核剤、スリッパ剤、無機または有機の充填剤や補強剤、難燃剤、各種着色剤、帯電防止剤、離型剤、ポリオレフィンの分子量調節のための少量のラジカル発生剤(有機過酸化物、アゾ化合物、有機スズ化合物等)等の成分を添加する事もできる。

3. ブレンド方法

本発明による樹脂組成物を得るためのブレンド方法としては、一般に樹脂同志あるいは樹脂と安定剤や着色剤、更には樹脂と充填剤とをブレンド

以下に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

(実施例)

1. 各成分の明細

1) ポリオレフィン(a)

三菱油化(株)より販売されているポリプロピレン単独重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体を使用した。MFRおよびエチレン成分含有量は後記表中に示した。

なお、ポリオレフィンのエチレン成分含有量は、赤外分光法により求めた。

2) ポリフェニレンエーテル樹脂(b)

三菱油化(株)試作品のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル(30℃クロロホルムを用いて測定した固有粘度の値が0.49 dl/g)を使用した。

3) 同一部分子内にアルケニル芳香族化合物重合連鎖と脂肪族炭化水素連鎖を併せ持つ重合体(c)
シエル化学(株)より販売されている部分水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体(商品

製PCM二軸型押出機を用い、設定温度270℃にて熔融混練し、組成物としたのちストランド状に押し出し、カッターにてペレットとした。

3. 物性測定および評価用試験片の作成

インラインスクリー式射出成型機、東芝機械製作所製IS-90B型を用い、シリンダー設定温度270℃、金型冷却温度60℃にて射出成型を行い試験片を作成した。

4. 測定および評価法

以下に示す実施例および比較例中の各物性値と諸性質は、下記の条件により測定および評価を行った。

1) メルトフローレイト(MFR)

JIS K7210-1975に準じて、ポリオレフィンのMFRを測定した。組成物のMFRは、JIS K7210-1975による方法を一部変更した方法により測定した。変更項目は、測定温度および荷重であり、280℃、5kg荷重の条件とした。

2) 曲げ弾性率

ISO R178-1974 Procedure 12 (JIS K7203)に

する種々の方を適用することができる。例えば粉体状あるいは粒状の各成分を、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、リボンブレンダー、Vブレンダー等により均一に分散した混合物とし、次に二軸型混練押出機、一軸型混練押出機、ロール、バンバリーミキサー、プラストミル、ブラベンダープラストグラフ等を使用して熔融混練することができる。熔融混練温度は通常200℃～350℃の範囲である。

以上の機にして得られた樹脂組成物は、熔融混練後に押出して、ペレット状とすることができる。

4. 本発明による樹脂組成物の応用

本発明による樹脂組成物は、一般に熱可塑性樹脂に適用される成形法すなわち、射出成形、押出成形あるいは中空成形等により容易に成形することができるが、中でも射出成形が最も好ましい。機械的物性が良好であることから、自動車の内外装部品、電気機器外装部品、ならびにいわゆるオフィスオートメーション機器等の部品用途に適している。

名クレートンG1850、表1中では水添SB-ブロックと略す)および部分水素添加されたスチレン-イソプレレンブロック共重合体(商品名クレートンCX1701、表1中では水添SI-ブロックと略す)を使用した。

4) ジアミド化合物(f)

ジアミド化合物(f)の例としてN,N'-ジフェニルアジピン酸ジアミド〔融点235℃、表1実施例中の略号は(f1)〕、イタコン酸ジアニリド〔融点184℃、表1実施例中の略号は(f2)〕を用いた。

なお、ジアミド化合物の融点はヤマト科学社製の融点測定器MP-1型で測定した。

なお、各成分の混練に際し、安定剤として、4-メチル-1,8-ジ-tert-ブチルフェノール0.2重量部(全重合体の合計量100重量部に対する外数として)を加えた。

2. 樹脂組成物の混合および混練

下記の表中に示した各成分の所定量をスーパーミキサーにて充分混合攪拌したのち、池貝鉄工(株)

準じて、インストロン試験機を用い測定した。

3) アイゾット衝撃強度

ISO R180-1989(JIS J7110)(ノッチ付アイゾット衝撃強度)に準じて、東洋精機製作所製アイゾット衝撃試験機を用い測定した。測定雰囲気温度は23℃および-30℃である。

4) 耐有機溶剤性

ベルゲンの $\frac{1}{4}$ 楕円法(SPEジャーナル667(1982))に準じて測定した。具体的には、板厚2mmの試験片を長軸24cm、短軸8cmの四分の一楕円治具に固定し、市販のガソリンに5分間浸漬したときの、亀裂の発生する最小歪みを限界歪みとして求めた。この際、クラックが発生しないものを○(良好)、同1.0~1.5%△(普通)、同1.0%未満×(不良)と判定した。

5. 実施例および比較例の説明

本発明の組成物および比較組成物について、各種成分の種類、量およびこれらにより得られる各種組成物の物性について、表1にまとめた。

表 1

項 目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
<成 分>										
α'リレン(α)	α'リレン(α)単重合体 α'リレン(α)単重合体 α'リレン(α)単重合体 α'リレン(α)単重合体 α'リレン(α)単重合体 α'リレン(α)単重合体 α'リレン(α)単重合体 α'リレン(α)単重合体 α'リレン(α)単重合体 α'リレン(α)単重合体 α'リレン(α)単重合体									
α'リレン(α)のHFR (g/10分)	0.8	0.8	10	4.2	10	0.8	0.8	0.8	10	4.2
α'リレン(α)のエレン成分含有量 (重量%)	—	—	—	5.5	—	—	—	—	—	5.5
α'リレン(α)の添加量 (重量部)	45	47	40	40	45	50	50	45	40	40
α'リレン(α)の添加量 (重量部)	45	43	47	47	43	50	50	45	47	47
同一分子内に芳香族化合物重合連鎖と脂肪族炭化水素連鎖を併せ持つ重合体(e)*	水添SI -7'w.7	水添SB -7'w.7	水添SB -7'w.7	水添SB -7'w.7	水添SB -7'w.7	—	—	水添SI -7'w.7	水添SB -7'w.7	水添SB -7'w.7
(e)の添加量 (重量部)	10	10	13	13	12	—	—	10	13	13
ジ'リ'化合物(f)**	(f1)	(f1)	(f1)	(f1)	(f2)	—	(f1)	—	—	—
(f)の添加量 (重量部)	2	4.8	5	4.8	4	—	4	—	—	—
<組成物の物性>										
HFR[280℃, 5kg荷重] (g/10分)	5.2	6.9	28	12	24	15	22	4.1	18	5.8
曲げ弾性率(kg/cm ²) 23℃	12600	13800	12500	12700	12300	18100	18900	12100	9600	8600
曲げ弾性率(kg/cm ²) 80℃	5700	7100	8800	7400	7300	8100	9400	5300	4100	4700
アイゾット衝撃値 23℃	34	52	15	23	14	3.3	3.6	16	7.2	11
アイゾット衝撃値 -30℃	8.2	9.5	7.3	12	7.0	2.1	2.5	7.6	4.9	6.8
耐有機溶剤性(ベルゲン法)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

* (実施例) 1.各成分の明細、3)項を参照。

** (実施例) 1.各成分の明細、4)項を参照。

表1から判るとおり、実施例1と比較例1～3の対比より、本発明による樹脂組成物すなわち、ポリオレフィンとポリフェニレンエーテルを含む樹脂組成物において、部分水素添加されたスチレン-共役ジエンブロック共重合体に例示される同一分子鎖内にアルケニル芳香族重合体連鎖と脂肪族炭化水素連鎖を併せ持つ重合体(e)と、ジアミド化合物(f)を含む組成物は、重合体(e)とジアミド化合物(f)の双方またはいずれか一方を含まない組成物に比べ、衝撃強度が著しく高く、同時に剛性(曲げ弾性率)、流れ性に優れ、本発明の効果が明らかである。

表1中、実施例1と比較例3、実施例3と比較例4、および実施例4と比較例5のそれぞれの対比により、本発明によりジアミド化合物を含む組成物はこれを含まない組成物に比して衝撃強度が著しく高く、また剛性、流れ性も優れ、かつ種々のポリオレフィンについて適用可能であり、また種々のポリオレフィンとポリフェニレンエーテル樹脂の組成比および同一分子内にアルケニル芳香

族化合物重合連鎖と脂肪族炭化水素連鎖を含む重合体(e)の種々のものについても適用できることが判り、本発明の効果が明らかである。

表1中の各実施例および表2中の各実施例により、種々のジアミド化合物およびその組成比において、高いレベルの衝撃強度、良好な剛性と流れ性を示すことが判り、本発明の効果が明らかである。

出願人 三菱油化株式会社

代理人 弁理士 曾 我 道 照

代理人 弁理士 古 川 秀 利



